

VERIFIED TRANSLATION OF GERMAN LANGUAGE PATENT APPLICATION

I, the below-named translator, hereby declare that:

My name and post office address are as stated below;

That I am knowledgeable in the English and German languages;

That a copy of the "substitute sheets" for the German language patent application with the title "Austenitische Nickel-Chrom-Molybdän-Silizium-Legierung mit hoher Korrosionsbeständigkeit gegen heiße chlorhaltige Gase und Chloride" is enclosed.

That attached to the copy of the German language patent application is a true and accurate English translation thereof that I have prepared.

I further declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code, and that such willful false statements may jeopardize the validity of the patent issued thereon.

Date: 6-28-1999

Full name of the translator: JACQUES BENBASSAT

Signature of the translator:



Post Office Address: 402 Ladbroke Road, Greenville, SC 29615

(Substitute sheets)

AUSTENITIC NICKEL-CHROMIUM-MOLYBDENUM-SILICON ALLOY WITH HIGH
CORROSION RESISTANCE TO HOT CHLORIDE-CONTAINING GASES AND
CHLORIDE

The invention relates to an austenitic nickel-chromium-molybdenum-silicon alloy with additions of silicon.

In plants and aggregates where hot chlorine-containing gases and chloride-containing deposits occur (chemical plants, thermal waste-disposal facilities, in particular when recycling special waste, plants for the recycling of biomass, large diesel engines, exhaust systems of automobiles) ferritic boiler construction steel is used at temperatures up to 400°C. At higher temperature, nickel-chromium-molybdenum alloys with 21.5% chromium, 9% molybdenum, 3.7% niob, 2.5% iron, and the remainder nickel and unavoidable impurities (German material number 2.4856) are used (steel code 1995)

The alloy with the material number 2.4856 is however difficult to process. In addition this alloy suffers a considerable ductility losses at temperatures above 500°C, a loss which may result in the formation of cracks in pressure-carrying components and/or those subjected to heavy mechanical stress. To a certain extent, the start of precipitation of the ductility-reducing precipitation can be

delayed by lowering the iron content.

Measures leading to a clear rise in ductility are indicated in the international patent application WO 95/31579 in which a new alloy is described on basis of the alloy according to material number 2.4856 which distinguishes itself through increased hot and cold formability and a greater ductility.

The new alloy described in this publication has still some disadvantages. Thus the indicated ductility-raising measures cause the corrosion resistance to gases containing great amounts of chlorine and coatings containing chloride to drop below that of alloy with the material number 2.4856. Already with this alloy, high corrosion rates occur for reasons constantly rising process and exhaust gas temperatures due to the increase in effectiveness. Alloys of the type 2.4856 are in addition subject to heat corrosion by sulphate-containing deposits, so that a considerable need for an alloy of a different type, with improved resistance to high-temperature corrosion exists.

JP-A 6199649 discloses an alloy for electrically conductive rollers whose essential alloy components (in weight percentages) are indicated as follows: Cr 15 - 30%, Mo 4 - 10%, Si \leq 2 , Fe \leq 10 %, Mn \leq 2 %, Al 0.2 - 2 % and Ti 0.05 - 2 %. Alternatively, Niob can also be used instead of Titan in the above-mentioned distribution.

WO-A 8901985 discloses a corrosion-resistant cast alloy which (in weight %) contains essentially

the following alloy components: Cr 20 - 25 %, Mo 6 - 9 %, Si 0.5 - 1 %, Fe 15 - 20 % and Mn 2 - 4 %. In addition a high addition of Co, in the amount of 4 - 8% is indicated.

It is the object of present invention to develop an alloy with a resistance to chlorine gas corrosion and to chloride-containing coatings significantly superior to that of the state of the art, while at the same time providing increased resistance to sulphate corrosion while possessing high ductility over the entire temperature range up to 1000°C.

The object is attained by means of a silicon-containing nickel-chromium-molybdenum alloy which is made up of the following components (in mass %):

Cr	18 - 22 %
Mo	6 - 10 %
Si	0.6 - 1.7 %
C	0.002 - 0.05 %
Fe	1 - 5 %
Mn	0.05 - 0.5 %
Al	0.1 - 0.5 %
Ti	0.1 - 0.5 %
Mg	0.005 - 0.05 %
Ca	0.001 - 0.01 %
V	max. 0.5 %
P	max. 0.02 %
S	max. 0.01 %
B	0.001 - 0.01 %
Cu	max. 0.5 %
Co	max 1 %
Nb	max. 0.5 %
Hf and/or Y and/or Zr and/or rare earth elements - 0.02 - 0.5%	

the remainder being nickel and impurities caused by the melting process, whereby the total amount of additions in Nb + Al + Ti do not exceed 1 %.

Advantageous further developments of the object of the invention are to be found in the sub-claims.

The alloy according to the invention is clearly more high-temperature corrosion resistant to chlorine-containing gases, chloride-containing ash, deposits and salt compounds than those of the state of the art, while at the same time being corrosion resistant to sulphate corrosion and wet corrosion and is at the same time highly ductile.

A preferred alloy is composed of the following alloy components (in mass percentages) :

Cr	18 - 20 %
Mo	8 - 9.0 %
Si	0.7 - 1.1 %
C	0.002 - 0.15 %
Fe	2.5 - 3.5 %
Mn	0.05 - 0.1 %
Al	0.1 - 0.3 %
Ti	0.1 - 0.4 %
Mg	0.005 - 0.15 %
Ca	0.001 - 0.005 %
V	max. 0.1 %
P	max. 0.002 %
S	max. 0.001 %

B 0.001 - 0.001 %
Cu max. 0.5 %
Nb max. 0.5 %
Hf and/or Y and/or Zr and/or rare earth elements - 0.03 - 0.06%
the remainder being nickel and impurities caused by the melting process.

The alloy is advantageously suited on the one hand for the production of pipes, in particular composite pipes, sheet metal, band material, foils, wires as well as items made from these semi-products, and is furthermore suitable as corrosion protection in form of applied welding or plating.

The advantageous characteristics of the alloy according to the invention appear in the following examples of embodiments. Table 1 shows for example analyses of batches of the alloy according to the invention (A-F) as well as the comparison alloys (G, H) other than the combination according to the invention (G, H). The alloy 2.4856 was used for comparison. All alloy variants were produced from cast blocks by means of hot rolling followed by cold rolling at room temperature.

CLAIMS

1. Austenitic nickel-chromium-molybdenum alloys with additions of silicon, characterized by alloy components (in mass percentages) :

Cr	18 - 22 %
Mo	6 - 10 %
Si	0.6 - 1.7 %
C	0.002 - 0.05 %
Fe	1 - 5 %
Mn	0.05 - 0.5 %
Al	0.1 - 0.5 %
Ti	0.1 - 0.5 %
Mg	0.005 - 0.05 %
Ca	0.001 - 0.01 %
V	max. 0.5 %
P	max. 0.02 %
S	max. 0.01 %
B	0.001 - 0.01 %
Cu	max. 0.5 %
Co	max 1 %
Nb	max. 0.5 %

Hf and/or Y and/or Zr and/or rare earth elements - 0.02 - 0.5%

the remainder being nickel and impurities caused by the melting process, whereby the total amount of additions in Nb + Al + Ti do not exceed 1 %.

2. Alloy as in claim 1, characterized by alloy components (in mass percentages):

Cr	18 - 20 %
Mo	8 - 9.0 %
Si	0.7 - 1.1 %
C	0.002 - 0.15 %
Fe	2.5 - 3.5 %
Mn	0.05 - 0.1 %
Al	0.1 - 0.3 %
Ti	0.1 - 0.4 %
Mg	0.005 - 0.15 %

Ca 0.001 - 0.005 %

V max. 0.1 %

P max. 0.002 %

S max. 0.001 %

B 0.001 - 0.001 %

Cu max. 0.5 %

Nb max. 0.5 %

Hf and/or Y and/or Zr and/or rare earth elements - 0.03 - 0.06%

the remainder being nickel and impurities caused by the melting process.

3. Alloy as in claim 1, characterized by a molybdenum content between 6.5 and 9.5 %
4. Alloy as in claim 1, characterized by a silicon content between 0.6 and 1.3 %
5. Utilization of the alloy as in one of the claims 1 to 4, for the production of pipes, sheet metal, band material, foils, wires as well as of items made of these semi-products.
6. Utilization of the alloy according to one of the claims 1 to 4 for the production of composite pipes.
7. Utilization of the alloy according to the invention as in one of the claims 1 to 4 as corrosion protection in form of applied welding or plating.

Austenitische Nickel-Chrom-Molybdän-Silizium-Legierung mit hoher Korrosionsbeständigkeit gegen heiße chlorhaltige Gase und Chloride

Gegenstand der Erfindung ist eine austenitische Nickel-Chrom-Molybdän-Legierung mit Zusätzen von Silizium.

In Anlagen und Aggregaten, bei denen heiße chlorhaltige Gase und chloridhaltige Ablagerungen auftreten (Anlagen der chemischen Industrie, Anlagen zur thermischen Müllentsorgung, insbesondere bei der Verwertung von Sondermüll, Anlagen zur Verwertung von Biomasse, Großdieselmotoren, Auspuffsysteme von Automobilen) werden bei Temperaturen von bis zu 400 °C ferritische Kesselbaustähle eingesetzt. Bei höheren Temperaturen werden vielfach Nickel-Chrom-Molybdän-Legierungen mit 21,5 % Chrom, 9 % Molybdän, 3,7 % Niob, 2,5 % Eisen, Rest Nickel und unvermeidbare Verunreinigungen (Deutsche Werkstoffnummer 2.4856) verwendet (Stahlschlüssel 1995).

Die Legierung mit der Werkstoffnummer 2.4856 ist jedoch schwierig zu verarbeiten. Darüber hinaus erleidet diese Legierung bei Temperaturen oberhalb von 500 °C einen erheblichen Duktilitätsverlust, der bei druckführenden und/oder mechanisch stark beanspruchten Bauteilen zur Rißbildung führen kann. In einem gewissen Umfang kann der Ausscheidungsbeginn der duktilitätsmindernden Ausscheidungen verzögert werden durch ein Absenken des Eisengehaltes.

Maßnahmen, die zu einer deutlichen Anhebung der Duktilität führen, werden in der internationalen Patentanmeldung WO-A 9531579

angeführt, in welcher eine neue Legierung auf der Basis der Legierung gemäß Werkstoffnummer 2.4856 beschrieben wird, die sich durch eine erhöhte Kalt- und Warmverformbarkeit und eine höhere Duktilität auszeichnet.

Auch die neue, in dieser Druckschrift beschriebene Legierung weist noch Nachteile auf. So wird durch die angeführten duktilitätssteigernden Maßnahmen die Korrosionsbeständigkeit gegen hochchlorhaltige Gase und chloridhaltige Beläge gegenüber der Legierung mit der Werkstoffnummer 2.4856 reduziert. Bereits bei dieser Legierung treten bei den aus Gründen der Wirkungsgradsteigerung ständig ansteigenden Prozeß- und Abgastemperaturen hohe Korrosionsraten auf. Legierungen vom Typ 2.4856 sind darüber hinaus anfällig gegen Heißkorrosion durch sulphathaltige Ablagerungen, so daß ein erheblicher Bedarf nach einer andersartigen Legierung mit verbesserter Beständigkeit gegen Hochtemperaturkorrosion besteht.

Der JP-A 6199649 ist eine Legierung für elektrisch leitende Rollen zu entnehmen, deren wesentliche Legierungsbestandteile (in Gew.-%) wie folgt angegeben sind: Cr 15 - 30 %, Mo 4 - 10 %, Si \leq 2 %, Fe \leq 10 %, Mn \leq 2 %, Al 0,2 - 2 % und Ti 0,05 - 2 %. Alternativ kann anstelle von Titan auch Niob in der genannten Spreizung zum Einsatz gelangen.

Durch die WO-A 8901985 ist eine korrosionsbeständige Gußlegierung bekannt, die (in Gew.-%) im wesentlichen folgende Legierungsbestandteile beinhaltet: Cr 20 - 25 %, Mo 6 - 9 %, Si 0,5 - 1 %, Fe 15 - 20 % und Mn 2 - 4 %. Darüber hinaus ist ein hoher Zusatz an Co von 4 - 8 % gegeben.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Legierung mit einer gegenüber dem Stand der Technik deutlich verbesserten Beständigkeit gegen Chlorgaskorrosion und chloridhaltige Beläge bei gleichzeitiger erhöhter Beständigkeit gegen Sulphatkorrosion und bei hoher Duktilität im gesamten Temperaturbereich bis 1 000 °C zu entwickeln.

Die Aufgabe wird gelöst durch eine siliziumhaltige Nickel-Chrom-Molybdän-Legierung, die (in Masse-%) aus folgenden Bestandteilen besteht:

Cr	18	-	22	%
Mo	6	-	10	%
Si	0,6	-	1,7	%
C	0,002	-	0,05	%
Fe	1	-	5	%
Mn	0,05	-	0,5	%
Al	0,1	-	0,5	%
Ti	0,1	-	0,5	%
Mg	0,005	-	0,05	%
Ca	0,001	-	0,01	%
V	max.		0,5	%
P	max.		0,02	%
S	max.		0,01	%
B	0,001	-	0,01	%
Cu	max.		0,5	%
Co	max.		1	%
Nb	max.		0,5	%

Hf und/oder Y und/oder Zr und/oder Seltene Erden
0,02 - 0,5 %

Rest Nickel und erschmelzungsbedingte Verunreinigungen, wobei die Gesamtsumme der Zusätze an Nb + Al + Ti 1 % nicht übersteigt.

Vorteilhafte Weiterbildungen des Erfindungsgegenstandes sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

Die erfindungsgemäße Legierung zeichnet sich mit einer gegenüber dem Stand der Technik deutlich erhöhten Hochtemperaturkorrosionsbeständigkeit gegen chlorhaltige Gase, chloridhaltige Aschen, Ablagerungen und Salzverbindungen bei gleichzeitiger Korrosionsbeständigkeit gegen Sulphatkorrosion und Naßkorrosion sowie hoher Duktilität aus.

Eine bevorzugte Legierung zeichnet sich durch folgende Legierungsbestandteile (in Masse-%) aus:

Cr	18	-	20	%
Mo	8	-	9,0	%
Si	0,7	-	1,1	%
C	0,002	-	0,015	%
Fe	2,5	-	3,5	%
Mn	0,05	-	0,1	%
Al	0,1	-	0,3	%
Ti	0,1	-	0,4	%
Mg	0,005	-	0,015	%
Ca	0,001	-	0,005	%
V		max.	0,01	%
P		max.	0,002	%
S		max.	0,001	%
B	0,001	-	0,001	%
Cu		max.	0,5	%
Nb		max.	0,5	%
Hf und/oder Y und/oder Zr und/oder Seltene Erden				
	0,03	-	0,06	%
Rest Nickel und erschmelzungsbedingte Verunreinigungen.				

Die Legierung eignet sich in vorteilhafter Weise einerseits zur Herstellung von Rohren, insbesondere Kompositrohren, Blechen, Bandmaterial, Folien, Drähten sowie aus diesen Halbzeugen hergestellte Gegenstände und andererseits als Auftragsschweißung oder Plattierung aufgebracht Korrosionsschutz.

Die vorteilhaften Eigenschaften der erfindungsgemäßen Legierung gehen aus den folgenden Ausführungsbeispielen hervor. **Tabelle 1** zeigt beispielhaft Analysen von Chargen aus der erfindungsgemäßen Legierung (A-F) sowie die von außerhalb der erfindungsgemäßen Zusammensetzung liegenden Vergleichslegierungen (G,H). Zum Vergleich wurde die Legierung 2.4856 herangezogen. Alle Legierungsvarianten wurden aus gegossenen Blöcken durch Warmwalzen mit anschließendem Kaltwalzen bei Raumtemperatur hergestellt.

Patentansprüche

1. Austenitische Nickel-Chrom-Molybdän-Legierung mit Zusätzen von Silizium gekennzeichnet durch die Legierungsbestandteile (in Masse-%)

Cr	18	-	22	%
Mo	6	-	10	%
Si	0,6	-	1,7	%
C	0,002	-	0,05	%
Fe	1	-	5	%
Mn	0,05	-	0,5	%
Al	0,1	-	0,5	%
Ti	0,1	-	0,5	%
Mg	0,005	-	0,05	%
Ca	0,001	-	0,01	%
V		max.	0,5	%
P		max.	0,02	%
S		max.	0,01	%
B	0,001	-	0,01	%
Cu		max.	0,5	%
Co		max.	1	%
Nb		max.	0,5	%

Hf und/oder Y und/oder Zr und/oder Seltene Erden
0,02 - 0,5 %

Rest Nickel und erschmelzungsbedingte Verunreinigungen, wobei die Gesamtsumme der Zusätze an Nb + Al + Ti 1 % nicht übersteigt.

2. Legierung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Legierungsbestandteile (in Masse-%)

Cr	18	-	20	%
Mo	8	-	9,0	%
Si	0,7	-	1,1	%
C	0,002	-	0,015	%
Fe	2,5	-	3,5	%
Mn	0,05	-	0,1	%
Al	0,1	-	0,3	%
Ti	0,1	-	0,4	%
Mg	0,005	-	0,015	%
Ca	0,001	-	0,005	%
V		max.	0,01	%
P		max.	0,002	%
S		max.	0,001	%
B	0,001	-	0,001	%
Cu		max.	0,5	%
Nb		max.	0,5	%
Hf und/oder Y und/oder Zr und/oder Seltene Erden				
	0,03	-	0,06	%

Rest Nickel und erschmelzungsbedingte Verunreinigungen.

3. Legierung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Molybdängehalt zwischen 6,5 und 9,5 %.

4. Legierung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Siliziumgehalt zwischen 0,6 und 1,3 %.

5. Verwendung der Legierungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung von Rohren, Blechen, Bandmaterial, Folien, Drähten sowie aus diesen Halbzeugen hergestellte Gegenstände.

6. Verwendung der Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung von Kompositrohren.

7. Verwendung der Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 4 als durch Auftragsschweißung oder Plattierung aufgebracht Korrosionsschutz.